ÜBER DIE ENTWICKLUNG EINES HOCHEMPFINDLICHEN TITRATIONSKALORIMETERS UND SEINER ANWENDUNG AUF KOMPLEXBILDUNGSREAKTIONEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

UWE KRAWIETZ

aus Berlin

D 188

1970

ÜBER DIE ENTWICKLUNG EINES HOCHEMPFINDLICHEN TITRATIONSKALORIMETERS UND SEINER ANWENDUNG AUF KOMPLEXBILDUNGSREAKTIONEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

UWE KRAWIETZ

aus Berlin

D 188

1. Gutachter : Prof. Dr. K. F. Jahr

2. Gutachter : Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung : 11. 5. 1970

Tag der Promotion : 10. JULI 1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis Seite

I Problemstellung 1

II Grundlagen der Kalorimetrie 3

III Die kalorische Messung 5

1. Prinzipielle Voraussetzungen 5

2. Spezielle Voraussetzungen für Messungen an verdünnten Lösungen 5

a) Wärmeaustausch 5

x) theoretische Betrachtungen

xx) praktische Versuche

b) Fremdwärmen 8

c) Temperierung der Titerlösung 8

d) Temperaturmessung 9

3. Die Apparatur 10

a) der Thermostat 10

b) das Meßgefäß 10

c) die Temperaturmessung 12

d) die Reagenzzugabe 14

e) die Eichung 15

x) des Thermistors

xx) die Kalibrierung der Apparatur

xxx) die Registrierung der Meßkurve

4. Testmessungen 19

a) die Bestimmung der spez. Wärme von Wasser 19

Seite

b) die Bestimmung der Neutralisations-
enthalpie 19

c) die Bestimmung der Fällungsenthalpie
von Silberchlorid 21

5. Die Messung von Polyionengleichgewichten 22

a) das Chromat- Dichromat-Gleichgewicht 22

b) das Molybdat-Heptamolybdat-Gleichgewicht 24

c) die Bestimmung der Reaktionsenthalpie
bei der Komplexbildung von Molybdat mit
Perjodsäure bzw. Perjodat 28

IV. Zusammenfassung 32

V. Literaturverzeichnis 35

I Problemstellung.

Reagieren zwei Stoffe miteinander, so geschieht das stets unter Abgabe oder Aufnahme von Wärme. Die während der Reaktion umgesetzte Wärmemenge, die sogenannte Reaktionsenthalpie ΔH, kann aus der gemessenen Temperaturänderung des Reaktionsmediums berechnet werden. Die Messung von Temperaturänderungen wird Kalorimetrie genannt. Bei der Gleichgewichtsreaktion der allgemeinen Form :

$$A + B \rightleftharpoons AB + \Delta H$$

hat der Wert der molaren Reaktionsenthalpie einen wesentlichen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes und gestattet Rückschlüsse über die Stabilität der gebildeten Verbindung AB. Nach van't HOFF besteht die Beziehung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Prinzipiell läßt sich die Reaktionsenthalpie daher aus Gleichgewichtskonstanten errechnen, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden. Die Genauigkeit der so erhaltenen Werte ist allerdings meist gering, weil die Gleichgewichtskonstanten selbst mit einem erheblichen Fehler behaftet sind. Noch bedeutend ungenauer sind die auf diesem Wege erhaltenen Entropiewerte, die man nach der Gleichung

$$T\Delta S = \Delta H + RT\ln K$$

errechnen kann.

Es ist daher von großem Interesse, Reaktionsenthalpien experimentell zu bestimmen. Die Kenntnis kalorischer Daten, besonders der Entropie, erlaubt dann sicher Rückschlüsse auf strukturelle Veränderungen, z. B. bei Komplexbildungsreaktionen.

Besondere Bedeutung gewinnt die Kenntnis kalorischer Daten möglicherweise bei komplizierten Stufengleichgewichten des Typs

$$A + pB \rightleftharpoons AB_p$$

bzw. bei Mehrkernkomplexgleichgewichten der Art

$$pA + qB \rightleftharpoons A_pB_q ,$$

wie sie in Iso- und Heteropolysäuresystemen vorliegen. Voraussetzung für ihre Bestimmungen sollte allerdings eine hohe Meßempfindlichkeit sein, da sich derartige Reaktionen in verdünnt wässriger Lösung abspielen, und daher nur geringe Enthalpieänderungen zu erwarten sind.

Durch die moderne Entwicklung der Elektronik ist jetzt die Möglichkeit gegeben, sehr genaue Temperaturmessungen durchzuführen. Dadurch ist eine brauchbare Auswertung auch kleiner kalorischer Effekte in den Bereich des Möglichen gerückt. In der vorliegenden Arbeit soll nun eine hochempfindliche kalorische Meßapparatur entwickelt und an einigen Lösungsgleichgewichten auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden.

II Grundlagen der Kalorimetrie.

Prinzipiell können kalorische Messungen auf zwei Arten durchgeführt werden :

1. isotherm, d. h. unter Konstanthaltung von Druck und Temperatur
2. isochor, d. h. unter Konstanthaltung von Druck und Volumen.

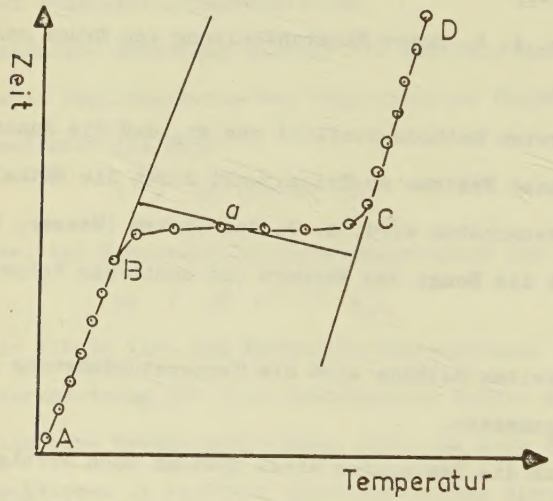
Bei der ersten Methode verfährt man so, daß die Zusammensetzung eines Systems am Tripelpunkt durch die Enthalpieänderung verschoben wird, z. B. das System (Wasser, Eis) , wobei sich die Menge des Wassers und damit das Volumen ändert.

Bei der zweiten Methode wird die Temperaturänderung der Umgebung gemessen.

Erhöht sich die Temperatur eines Systems nach erfolgter Reaktion, so wird ΔH als negativ definiert. Die Enthalpieänderung ist der Temperaturänderung des Systems proportional : $\Delta H = C_p \cdot dT$. Die Konstante C_p bezeichnet man als spezifische Wärme bei konstantem Druck. Kennt man die spezifische Wärme eines Systems - bei einem Kalorimeter nennt man sie den Wärmewert - so kann man aus einer Temperaturdifferenzmessung vor und nach erfolgter Reaktion die Reaktionsenthalpie berechnen. Den Wärmewert bestimmt man, indem man dem Kalorimeter unter gleichen Bedingungen wie bei der zu untersuchenden Reaktion eine b e k a n n t e Wärmemenge zuführt, z. B. in Form von elektrischer Energie, die man an einem Widerstand umwandelt. Die dabei auftretende Energie $N = I^2R$ wird mit dem Wärmeäquivalent 1 JOULE = 0,239 cal multipliziert. Der Wärmewert läßt sich so mit

gut meßbaren Parametern erfassen.

Mißt man im Verlauf einer chemischen Reaktion in regelmäßigen Zeitabständen die Temperatur, so erhält man etwa folgendes Diagramm :



Punkt B zeigt den Zeitpunkt der Reagenzzugabe. Im Punkt C ist die Reaktion beendet. Die Strecke AB bezeichnet man als Vor-, die Strecke CD als Nachperiode. Hier setzt sich das Kalorimeter mit seiner Umgebung ins thermische Gleichgewicht. Die Hilfsgerade a teilt die Kurve in Abschnitte gleicher Flächen und ihr Schnittpunkt mit Vor- bzw. Nachperiode stellt die gesamte Temperaturänderung des Systems dar. Nach diesem Verfahren werden üblicherweise Enthalpien von Reaktionen mit k u r z e r Hauptperiode BC bestimmt.

III Die kalorische Messung.

1) Prinzipielle Voraussetzungen.

Beim Aufbau eines Kalorimeters sind besonders folgende Punkte zu berücksichtigen :

1. Das Kalorimeter muß ausreichend genau thermostatisiert sein.
2. Der Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Umgebung durch Wärmeleitung oder Wärmestrahlung muß entweder möglichst klein oder aber möglichst konstant gehalten werden.
3. Die Zufuhr reaktionsfremder Wärmemengen (Rührwärme, Verdünnungswärmen) muß möglichst klein gehalten werden oder in reproduzierbarer Weise kontinuierlich verlaufen .
4. Die Reagenzlösung soll die gleiche Temperatur haben wie die vorgelegte Meßlösung.

2) Spezielle Voraussetzungen für Messungen an verdünnten Lösungen.

a. Wärmeaustausch.

x) Theoretische Betrachtungen.

Die meisten Kalorimeter bestehen aus einem DEWAR-gefäß, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst gering zu halten. Praktische Versuche in neuerer Zeit haben jedoch gezeigt, daß ein guter Wärmeübergang zur Umgebung für ein hochempfindliches Kalorimeter in mancher Hinsicht günstiger ist. Bei einer völligen Wärmeisolierung gehen von außen zugeführte Wärmemengen,

z.B. Rührwärmen, als absolute Größen in die Messung ein. Natürlich treten hierdurch große Fehler auf, wenn die Rührwärme groß wird im Verhältnis zur Reaktionswärme. Dies ist bei der Bestimmung von Reaktionsenthalpien in verdünnt wäßriger Lösung immer der Fall. Bei einem guten Wärmeübergang zwischen Kalorimeter und Umgebung läßt sich dagegen erreichen, daß eine konstante Rührwärme nur eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Umgebung hervorruft, die auf die Messung der Reaktionsenthalpie keinen Einfluß mehr hat. Ein weiterer Vorteil eines guten Wärmeüberganges besteht darin, daß sich wesentlich schneller ein Temperaturgleichgewicht zwischen Kalorimeter und Thermostat einstellt als bei einem isolierten System. Messungen können demnach kurz hintereinander erfolgen. Ferner können zusätzliche Hilfsmittel zum Kühlen oder Heizen des Reaktionsraumes, die bei gut wärmeisolierten Kalorimetern oft notwendig sind, entfallen.

Der Wärmeübergang darf natürlich nicht s o gut sein, daß auch die Reaktionswärme selbst sofort abgeführt wird. Die Wahl des Gefäßmaterials hängt also auch von der Meßdauer ab, die ihrerseits natürlich eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Bei Ionenreaktionen kann die Meßdauer in der Regel kurz gehalten werden, was den Vorteil hat, daß sich Schwankungen der Raumtemperatur nicht störend auf die Messungen auswirken. Die Geschwindigkeit des Wärmeübergangs hängt auch unmittelbar mit dem Problem der Thermostatisierung zusammen. Bei sehr schnellem Wärmeübergang werden kurzzeitige Tempe-

raturschwankungen des Thermostaten (Regelschwankungen) auf das Meßgefäß übertragen.

Ein Wärmeübergang mit mittlerer Geschwindigkeit bewirkt dagegen eine Trägheit des Systems, so daß die Temperaturkonstanz eines in den Thermostaten eingebauten Meßgefäßes viel besser ist als die des Thermostaten selbst, was sich experimentell beweisen läßt.

Das Problem des richtigen Wärmeübergangen kann nach dem oben Gesagten wohl nur empirisch gelöst werden. Es wurden daher zahlreiche Versuche mit verschiedenen Gefäßmaterialien durchgeführt.

xx) Praktische Versuche.

Als erstes wurde ein mit einem Doppelmantel versehenes Glasgefäß verwendet, dessen Zwischenraum evakuiert war. Das für die Messung erforderliche Temperaturgleichgewicht wurde hierbei erst nach ca. 5-6 Stunden erreicht. Nach erfolgter Reagenzzugabe mußte man eine weitere Stunde warten, bis die Anfangstemperatur für eine neue Messung erreicht war. Der größte Nachteil war jedoch die hohe zugeführte Rührwärme, die durch den isolierenden Doppelmantel praktisch nicht in den Thermostaten abgeführt werden konnte. Geringere Schwankungen der Rührenergie ließen mitunter (bei der hohen Empfindlichkeit der Temperaturmessung) keine Aussagen über Enthalpieänderungen zu (s. Fremdwärmen). Um den Wärmeübergang zu verbessern, wurde der Doppelmantel des Glasgefäßes zunächst mit Luft und dann mit Wasserstoff gefüllt. Als nächstes wurde der äußere Glasmantel durch

einen Mantel aus Messing ersetzt. Alle diese Versuche brachten nicht den gewünschten Erfolg, sie zeigten jedoch, daß mit zunehmender Wärmeleitung vom Meßraum zum Thermostaten eine Verbesserung der Meßgenauigkeit erzielt wurde. Als optimal erwies sich schließlich ein einfachss Glasgefäß mit einer Wandstärke von ca. 2 mm.

b. Fremdwärmen.

Während es bei einem wärmeisolierten Meßgefäß nur wichtig ist, daß möglichst geringe Rührwärmen zugeführt werden, ist es bei einem Gefäß mit gutem Wärmeübergang wesentlich, daß die Rührwärme k o n s t a n t zugeführt wird. Als zweckmäßig erwies sich nach mehreren Versuchen ein Vibromischer, der zwar eine ziemlich hohe, aber eine zeitlich sehr konstante Rührenergie liefert, wenn für eine konstante Speisespannung gesorgt wird. Außerdem sorgt er für eine rasche und gleichmäßige Durchmischung der Reaktionslösung, ohne daß Teile von ihr an die Gefäßwand verspritzt werden.

Verdünnungswärmen spielen beim Arbeiten mit hochverdünnten Lösungen nur eine ganz untergeordnete Rolle, Sie wurden deshalb nicht berücksichtigt.

c. Temperierung der Titerlösung.

Das Problem der Temperierung der Titerlösung konnte bisher noch nie befriedigend gelöst werden. Die Schwierigkeit besteht darin, daß das Meßgefäß infolge der zugeführten Rührwärme stets etwas wärmer ist als der Thermostat. Eine Vortemperierung der Titerlösung im Thermostaten ist

also unzureichend. Eine rechnerische Berücksichtigung der Temperaturdifferenz ist zwar prinzipiell möglich, aber zweifellos eine Fehlerquelle. Es wurde deshalb zunächst versucht, die in einer im Thermostaten befindlichen Kolbenbürette enthaltene Titerlösung in einem im Meßgefäß hängenden Rohr vorzutemperieren. Auch bei dieser Anordnung wird jedoch die Lösung im Meßgefäß letztlich durch Lösung niedrigerer Temperatur ersetzt.
Durch eine einfache Variation dieser Anordnung konnte jetzt eine befriedigende Lösung gefunden werden. Sie wird im Kapitel 3e beschrieben.

d. Temperaturmessung.

Obwohl gerade bei der Messung sehr kleiner Reaktionswärmen die Temperaturmessung besonders empfindlich sein muß, war im vorliegenden Fall dieser Punkt nicht problematisch, da bereits eine hochempfindliche Temperaturmeßvorrichtung, die für einen anderen Zweck entwickelt worden war (Kryoskopie, Thermometrische Titration), zur Verfügung stand.

Im folgenden Kapitel wird eine Apparatur beschrieben, die aufgrund der gesamten Überlegungen und Gegebenheiten entwickelt wurde.

3. Die Apparatur.

Die Apparatur besteht aus dem Meßgefäß, dem Thermostaten zur Temperierung des Meßgefäßes und der Temperaturmeßanordnung.

a) Der Thermostat.

Er besteht aus einem doppelten Vinidurgefäß von ca. 30 l Inhalt, dessen Zwischenräume am Boden und den drei Wänden mit 50 mm starken Styroporplatten ausgefüllt sind. An einer Seite sind die Vinidurwände durch Plexiglas ersetzt, um das Meßgefäß beobachten zu können. Im Innern des Thermostaten befindet sich eine Kupferschlange mit einer Oberfläche von ca. 0,32 m^2. Die Kupferschlange wird mit zwei hintereinander geschalteten Ultrathermostaten der Fa. Colora verbunden und der Thermostat mit 25 l Wasser gefüllt. Zur Umwälzung des Wassers dient ein Rührmotor mit großem Flügelrührer.

Die gesamte Apparatur befindet sich in einem Raum, dessen Temperatur auf 23 $\pm$ 0,5° C konstant gehalten wird. Temperaturmessungen des Thermostaten haben gezeigt, daß sich eine Temperaturkonstanz von 10^{-3} ° C über einen längeren Zeitraum einhalten läßt.

b) Das Meßgefäß.

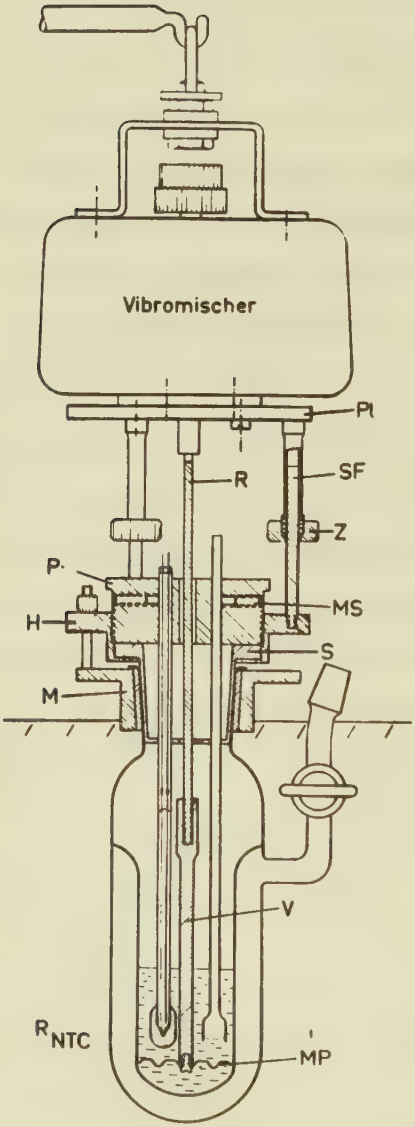
Das Meßgefäß besteht aus Glas und hat einen Normschliff zur Aufnahme des Polyäthylenstopfens S, in dessen oberen Ende ein Vinidurzylinder sitzt (P) .

Stopfen und Zylinder werden von einer Halterung H getragen, die sich bajonettartig mit einer um das Gefäß

gelegten Aluminiummanschette M verriegeln läßt.
An der Oberseite des Vinidurzylinders ist mittels verstellbarer Abstandsstücke SF, Z der Vibromischer befestigt. Durch den Zylinder gehen mehrere Bohrungen. Durch die mittlere wird der Rührer des Vibromischers V geführt, der mit einem Vinidurstab R verlängert ist, an dessen unterem Ende die Mischerplatte MP sitzt. Der Vinidurstab verhindert infolge seiner relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit einen Temperaturübergang zum Vibromischer. Eine weitere Bohrung dient zur Aufnahme des zur Temperaturmessung benutzten NTC-Widerstandes, der sich in einem Glasrohr befindet. Zur Erhöhung der Wärmekapazität ist die Glaskugel mit Quecksilber gefüllt. Weitere Bohrungen des Vinidurzylinders dienen der Zugabe der Reagenzlösung und eines Heizers, der für Eichzwecke, z.B. zur Ermittlung des Wärmewerts des Meßgefässes, benötigt wird.

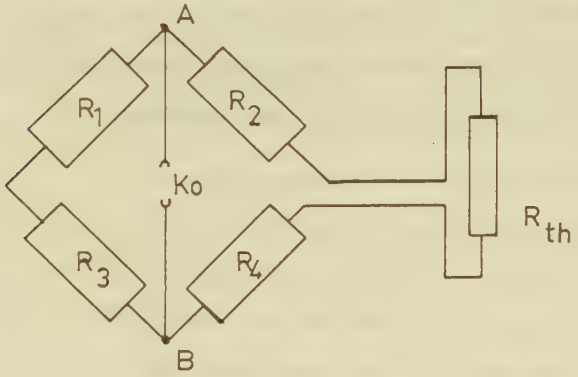
Die nachfolgende Abb. zeigt eine Schnittzeichnung des Meßgefässes.

Abb. 1



c) Die Temperaturmessung.

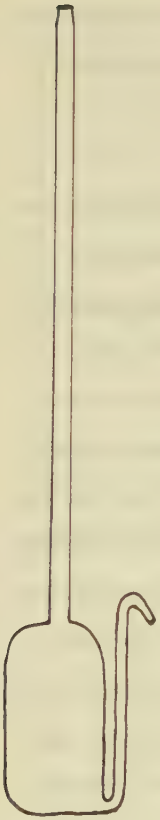
Bei der Temperaturmessung wird der relativ große (negative) Temperaturkoeffizient eines Halbleiterwiderstandes, eines sogenannten Thermistors, ausgenutzt. Der Thermistor R_{th} befindet sich in einer WHEATSTONE' schen Brücke :



Die Widerstände R_1, R_2 und R_3 sind Präzisionswiderstände und bestehen aus einem Material mit geringem Temperaturkoeffizienten (Manganin). Der regelbare Widerstand R_4 besteht aus einer Kurbeldekade mit der kleinsten Widerstandsänderung von 0,01 Ohm. Mit ihm in Reihe ist ein Thermistor $R_{th} = 2{,}2 \cdot 10^3$ Ohm geschaltet, der als Temperaturfühler dient. Die elektronisch stabilisierte Speisespannung der Brücke beträgt ca. 4 V. Wird das Gleichgewicht der Brücke durch eine Widerstandsänderung des Thermistors - entsprechend einer Temperaturänderung dT im Kalorimeter - gestört, so tritt an den Punkten A und B eine zur Widerstandsänderung proportionale Spannungsänderung auf.

Diese Spannungsänderung wird mit einem Meßverstärker verstärkt und mit einem Kompensationsschreiber Ko registriert. Meßtechnisch verfährt man so, daß man den größten Teil dieser Spannungsänderung mit einer Kurbeldekade ausgleicht und nur die Restverstimmung vom Schreiber registrieren läßt. Die Empfindlichkeit, bei der die Messungen für diese Arbeit erfolgten, betrug für 0,1 Ohm der Kurbeldekade 22,5 Skt auf dem Schreiber.

d) Die Reagenzzugabe.



Das nebenstehende Glasgefäß von ca. 5 ml Inhalt hängt so in der zu messenden Lösung, daß seine Ausflußöffnung etwas über dem Flüssigkeitspegel steht. Nun wird mit einer Kolbenbürette über einen dünnen Polyäthylenschlauch eine definierte Luftmenge in das Gefäß gedrückt, die eine äquivalente Reagenzmenge in den Meßraum überführt. Der geringe Überdruck im Schlauch bleibt nach der ersten Reagenzzugabe praktisch konstant. Bei dieser Methode wird die umgesetzte Reagenzlösung gegen die gleiche Menge Luft, welche eine wesentlich geringere spez. Wärme hat, ausgetauscht.
Bei Kontrollmessungen, bei denen zu 100 ml Wasser im Meßgefäß auf diese Weise bis zu 5 ml zugegeben wurden, konnte keine Temperaturänderung festgestellt werden.

e) Die Eichung.

x) Die Eichung des Thermistors.

Zwischen dem Widerstand und der Temperatur eines Thermistors gilt für einen großen Temperaturbereich der exponentielle Zusammenhang:

$$R_{th} = A \exp (B / T) .$$

Die beiden Parameter A und B lassen sich bestimmen, wenn man eine Reihe von Fixpunkten hat, deren Temperatur man sehr genau kennt. Für die vorliegende Arbeit wurde eine Temperatur von 25,00 °C gewählt. In dem Bereich um 25° gibt es nur wenige Fixpunkte, die für eine Eichung des Thermistors in Frage kommen. Der Thermistor wurde deshalb im Temperierbad gegen ein geeichtes Thermometer mit 1/100 Gradeinteilung der Fa. Richter und Wiese geeicht. Auf diesem Thermometer lassen sich noch $3 \cdot 10^{-3}$ °C abschätzen. Die so erhaltene Eichkurve läßt selbst über einen breiten Temperaturbereich nur eine so schwache Krümmung erkennen, daß sie für ein enges Temperaturintervall ($2 \cdot 10^{-2}$ °C) als linear betrachtet werden kann. Die Steigung dieses linearen Anteils der Eichkurve beträgt $6{,}83 \cdot 10^{-5}$ grd./Teilstrich, wobei 22,5 Teilstriche 0,1 Ohm auf der Kurbeldekade entsprechen.

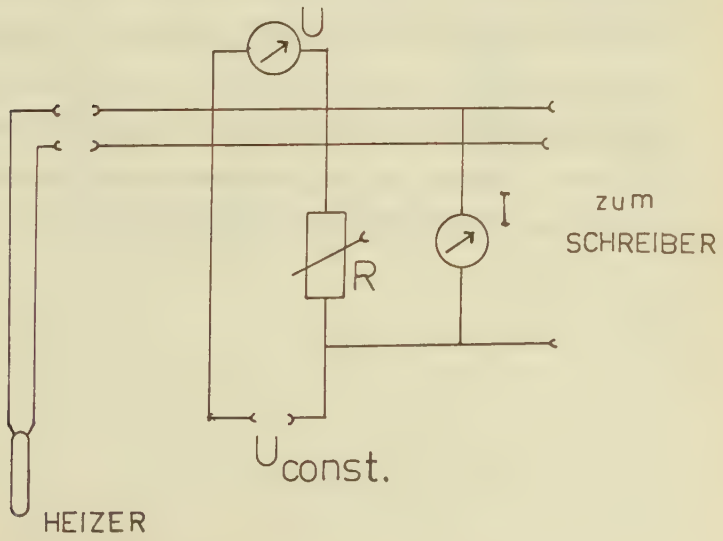
xx) Die Kalibrierung der Apparatur.

Die Kalibrierung erfolgt mit einem elektrischen Heizkörper. Die Auswahl eines geeigneten Heizkörpers bereitete zunächst Schwierigkeiten, da :

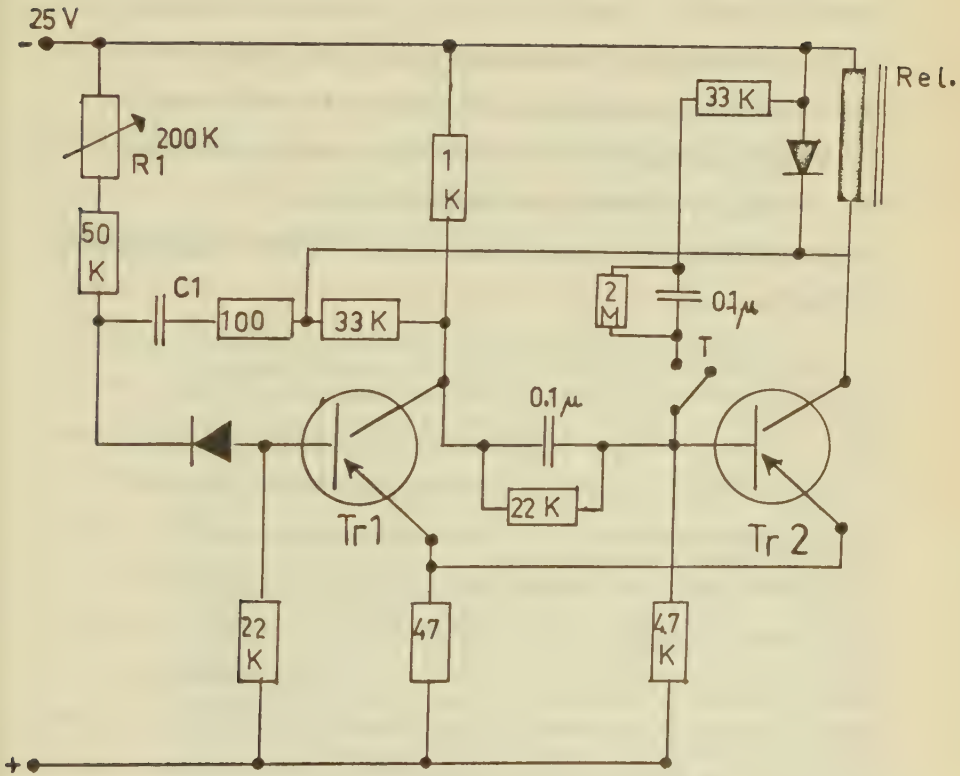
1. sein Widerstand so gewählt werden mußte, daß mit den zur Verfügung stehenden Instrumenten zur Strom- und Spannungsmessung eine gute Meßgenauigkeit eingehalten werden konnte und

2. der Wärmeübergang vom Hitzdraht in die Lösung wesentlich schneller erfolgen muß als derjenige in die Zuleitungsdrähte. Hierbei läßt sich nur ein Kompromiß finden, denn die Zuleitungsdrähte müssen einen kleinen elektrischen Widerstand haben, was nach dem WIEDEMANN - FRANTZ'schen Gesetz aber eine gute Wärmeleitfähigkeit bedeutet. Als geeignet zeigte sich ein Pt-Widerstand der Fa. Heraeus, der eine große Oberfläche hat und mit einer dünnen Glasisolation umgeben ist. Er ist ferner bifilar gewickelt, wodurch Verluste durch Induktion entfallen.

Die nachfolgende Abb. zeigt die Schaltung des Heizkreises, mit der die Eichmessungen durchgeführt wurden.



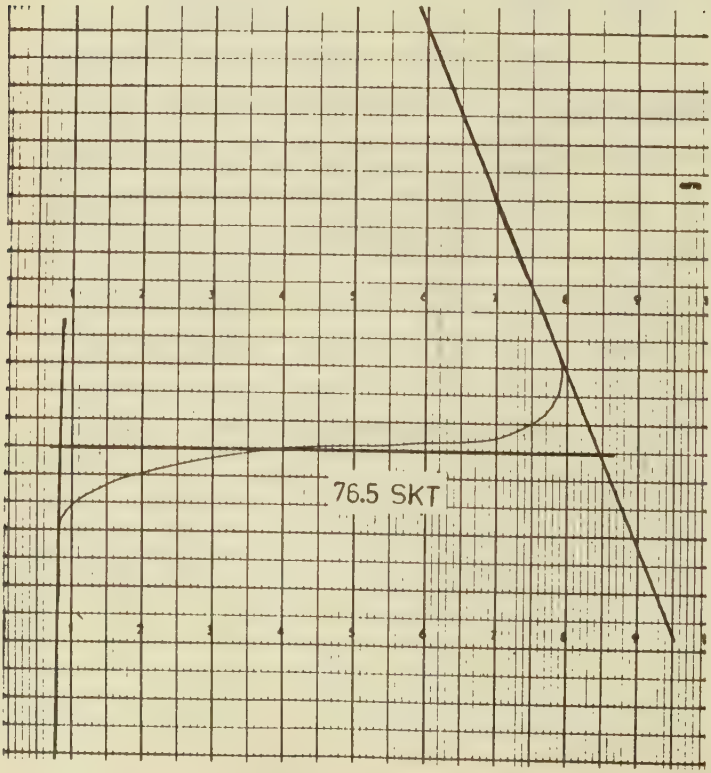
Um den Fehler der Eichung möglichst klein zu halten, muß man die volle Schreibbreite des Kompensationsschreibers ausnutzen. Strom und Spannung wurden so gewählt, daß die Werte am Skalenende der zur Verfügung stehenden Instrumente abgelesen werden konnten. Es braucht also nur noch die Heizdauer variiert zu werden, um mit den jeweils zu vermessenden Lösungen eine maximale Breite der Eichkurve zu erhalten.
Zu diesem Zweck wurde ein elektronischer Schalter entwickelt, dessen Schaltzeiten auf 1/1000 sec. genau variierbar sind. Er besteht im Prinzip aus einem Multivibrator mit zwei stabilen Schaltzuständen. (S. nachfolgende Abb.).
Der Transistor Tr 2 ist im normalen Zustand gesperrt. Durch Drücken des Tasters T springt der Multivibrator in den anderen Schaltzustand. Die Dauer dieses Schaltzustandes bestimmt die Zeitkonstante des RC-Gliedes $R_1 C_1$.
Wenn man den Fehler der Schaltzeit auf maximal 1 °/oo begrenzen will, so kann man im Kollektor des Transistors 2 kein Relais mit üblichen Schaltkontakten legen, da sich infolge mechanischer Störungen (Verbiegung, Verschmutzung) die Schaltzeiten verändern würden. Es wurde deshalb am Kontakthebel des Relais ein allseitig gekapselter Mikroschalter befestigt, der bei einem genau definierten Druck des Hebels in die andere Schaltlage überspringt.


25 V
-
200 K
R 1
50
K
C1
100
33 K
1
K
33 K
Rel.
2
M
0.1 µ
T
0.1 µ
22 K
Tr 1
Tr 2
22
K
47
47
K
+

xxx) Die Registrierung der Meßkurve.

Die Registrierung erfolgte auf einem Kompensationsschreiber der Fa. Hellige mit drei getrennten Kanälen. Der Empfindlichkeitsbereich der Kanäle ist umschaltbar, ihre Einstellzeit beträgt ca. 0,1 sec. Zwei Kanäle wurden mit den anderen Meßgeräten parallel geschaltet, um die Konstanz von Strom und Spannung während der Eichung zu überwachen. Der dritte Kanal diente zur Registrierung der Temperatur-Zeit-Kurve. Der Papiervorschub ist im weiten Bereich variabel und kann den jeweiligen Erfordernissen angepaßt werden.

Die nachfolgende Abb. zeigt eine mit dem Schreiber registrierte Eichkurve.



Testmessungen.

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Apparatur wurde die spezifische Wärme von Wasser bestimmt. Ferner wurden die molaren Enthalpien von solchen Reaktionen ermittelt, für die zahlreiche und zuverlässige Literaturwerte bekannt sind. Es sind dies die Fällungswärme von Silberchlorid und die Neutralisationswärme.

a) Die Bestimmung der spezifischen Wärme von Wasser:
90 ml Wasser wurden in das Meßgefäß gebracht und auf 25°C thermostatisiert. Sie wurden dann 5,08 sec lang mit einem elektrischen Heizer aufgeheizt. Die Heizleistung von 2,120 JOULE entspricht 0,507 cal. Gemessen wurde eine Widerstandsänderung von 82,5 Skt entsprechend 0,37 Ohm. Das bedeutet eine Temperaturänderung von 0,05627°C. Die spezifische Wärme $C_p = \Delta H/dT$ von 90 ml Wasser errechnet sich demnach zu 90,1 cal/grd entsprechend einer spez. Wärme von 1,00 cal/grd · g.
Unter gleichen Bedingungen wurden 150 ml Wasser 5,10 sec aufgeheizt. Aus der Heizleistung von 0,532 cal und der gemessenen Widerstandsänderung von 0,228 Ohm entsprechend 0,03514°C ergibt sich C_p = 151,4 cal/grd und somit eine spez. Wärme von 1,01 cal/grd · g.
Nach neuesten Literaturangaben ist C_p für Wasser 0,9988 cal/grd· g. Der Meßwert weicht im Mittel also nur um 0,5 % ab.

b) Die Bestimmung der Neutralisationsenthalpie.
Das Kalorimeter wurde mit 100 ml n/10 Natronlauge gefüllt. Nach Einstellen des Temperaturgleichgewichtes mit dem Thermostaten wurde 1 n Salzsäure in Schritten von 0,05 ml hinzugefügt und jeweils die Widerstandsänderung gemessen.

Sie betrug nach Zugabe von

0,05 ml	92,5 Skt
0,10	92,0
0,15	92,0
0,20	93,0
0,25	92,5
0,30	92,5
0,35	93,0

Der Mittelwert der Widerstandsänderung pro Zugabe von $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol H^+ beträgt demnach 92,5 Skt. Nach der Eichung, die bei 4,90 V Spannung und 95,0 mA durchgeführt wurde, ergibt sich nach 5,26 sec. eine Widerstandsänderung von 81,0 Skt. Somit errechnet sich aus der Heizleistung von 0,585 cal für 92,5 Skt eine Wärmemenge von 0,6680 cal entsprechend 1,34 cal / 10^{-4} mol oder 13,36 Kcal/mol. Der Literaturwert beträgt 13,34 Kcal/Mol.

Der Meßwert steht also in sehr guter Übereinstimmung mit der Literaturangabe, wobei zu beachten ist, daß bei der Reaktion insgesamt nur $0,35 \cdot 10^{-3}$ Grammionen H^+ umgesetzt wurden. Die Literaturwerte beziehen sich demgegenüber auf Messungen, bei denen ca. die 100fache Reagenzmenge umgesetzt wurde.

c) Die Bestimmung der Fällungsenthalpie von Silberchlorid.

Das Kalorimeter wurde mit einer Lösung von 3 g Silbernitrat in 100 ml Wasser gefüllt. Titriert wurde mit 0,5 n HCl:

ml HCl	Widerstand in Skt
0,05	54,5
0,10	55,5
0,15	54,5
0,20	55,0
0,25	55,0
0,30	55,5
0,35	54,5
	384,5 : 7 = 54,9

Bei Zugabe von 0,05 ml 0,5 n HCl entspricht also die Widerstandsänderung durchschnittlich 54,9 Skt.

Die Eichung wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

t = 5,14 sec U = 4,93 V

I = 92,5 mA

Aus diesen Werten errechnet sich eine Leistung von 0,560 cal. Die Eichmessung ergab 77 Skt. Daraus ergibt sich für 54,9 Teilstriche eine Wärmemenge von 0,40 cal/ 0,025 10^{-3} mol; das sind für einen Formelumsatz 16,0 Kcal. (Lit. 15,7 Kcal).

Die Messung der Reaktionsenthalpie von Polyionen-Gleichgewichten.

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie des Chromat-Dichromat-Gleichgewichtes.

In einer wäßrigen Chromatlösung besteht bekanntlich das Gleichgewicht :

(I) $2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

Bei großem Überschuß an Wasserstoffionen und hoher Konzentration liegt das Gleichgewicht weitestgehend auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung. Daneben bestehen noch die weiteren Gleichgewichte :

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ HCrO_4^-$$

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

Die Bildung von $HCrO_4^-$ wird naturgemäß durch hohe Verdünnung begünstigt. In Lösungen, deren Konzentration an Chromat kleiner als 1/100 molar ist, waren Messungen der Reaktionswärmen nicht mehr reproduzierbar. Hier liegen anscheinend Dichromat und Hydrogenchromat in wechselnder Zusammensetzung nebeneinander vor. Um die Hydrogenchromatbildung zu umgehen, wurde Dichromatlösung zu einem Überschuß von Natronlauge gegeben. Die gemessene Reaktionsenthalpie unterscheidet sich dann von der Reaktionsenthalpie der Gleichung I um die Neutralisationsenergie von einem Mol Wasser. Dieser Wert stimmt mit dem thermodynamisch berechneten Wert überein, den

man aus den in der Literatur genannten Standardbildungsenthalpien H^B_{298} erhält :

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$$

H^B_{298}:	-349,1	+ -109,92		-412,6	+ -68,317	
		-459,02				-480,917

Für die Standardbildungsenthalpie des Dichromats errechnen sich 480,9 - 459,0 = 21,9 Kcal/Mol .

Das Reaktionsgefäß wurde mit 100 ml 0,1 n NaOH gefüllt und 0,25 m Dichromatlösung zugegeben. 0,1 ml einer 0,25 m Lösung ergaben eine Wärmetönung von 0,52 cal. Das sind $0{,}52 \cdot 4 \cdot 10^4$ = 20,8 Kcal/Mol.

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Bildung von Heptamolybdat aus Molybdat.

Beim Ansäuern einer Alkalimolybdatlösung stellt sich primär das Gleichgewicht

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O$$ ein.

Die molare Enthalpie dieser Reaktion wurde auf folgendem Wege bestimmt :

$Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Molgewicht 242) wurde durch Umkristallisieren mit Wasser gereinigt und bei 90 °C getrocknet. Eine Analyse des Präparates (Molybdat wurde mit Oxin gefällt) zeigte, daß die so gereinigte Substanz direkt eingewogen werden kann. Zum Zurückdrängen der Dissoziation des Heptamolybdations , $Mo_7O_{24}^{6-}$, wurde bei hohem Fremdelektrolytüberschuß und zwar in 3 m $NaClO_4$-Lösung gearbeitet.

242 mg (10^{-3} mol) $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ wurden in 100 ml 3 m $NaClO_4$-Lösung mit 1 n HCl, die ebenfalls 3 Mole $NaClO_4$ pro Liter enthielt, titriert. Nach jeweils 0,1 ml Zugabe wurden die Reaktionsenthalpien gemessen. In Abb. 2 sind diese Werte über der verbrauchten Menge HCl aufgetragen. Vor und nach der Reaktion wurde das Kalorimeter unter folgenden Bedingungen geeicht :

$T = 5{,}09$ sec , $U = 5{,}12$ V , $I = 100{,}2$ mA.

Die gefundene Temperaturdifferenz von 76 Skt entspricht einer Wärmemenge von 0,624 cal. Für den Umsatz von 10^{-3} Molen Na_2MoO_4 wurden bis zum Erreichen der Maximaltemperatur 975 Skt graphisch ermittelt entsprechend 8,0 cal bzw. 8,0 Kcal pro Mol Molybdat, bzw. pro Formelumsatz das Siebenfache, also 56,0 Kcal.

Die Reaktionsenthalpie der Bildung von Heptamolybdationen war bereits kürzlich von ARNEK und SZILÁRD in Stockholm gemessen worden. Die Autoren geben ebenfalls eine Reaktionsenthalpie von 56,0 Kcal für einen Formelumsatz an.
Wie die Abb.2 zeigt, findet bis zum Verbrauch von ca. $8H^+/\ 7MoO_4^{2-}$ eine stark exotherme Reaktion statt. Bei weiterer Zugabe von H^+ bleibt dagegen die Temperatur praktisch konstant. Man weiß jedoch, daß auch über die Stufe des Heptamolybdations hinaus in diesen Lösungen noch Reaktionen ablaufen, die von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sind. Aus der Tatsache, daß der weitere Ansäuerungsprozeß isotherm verläuft, muß geschlossen werden, daß die Umwandlung des Heptamolybdations in andere Polyionen auf einen Entropieeffekt zurückzuführen ist. Die Auswertung der kalorischen Messung ergibt für die Bildung des Heptamolybdations eine Reaktionsenthalpie von 56 Kcal:

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{2-} + 4\ H_2O + 56\ Kcal$$

Unter Verwendung der von SILLÉN und SASAKI berechneten Gleichgewichtskonstante errechnet sich für die Reaktion

$$\Delta G = 78{,}5\ Kcal \quad \text{und} \quad \Delta S = 75{,}5\ cal/grad.$$

Die Natur der in stark sauren Molybdatlösungen vorliegenden Polyanionen ist noch nicht völlig gesichert.
In der Literatur wird x) gemäß der Gleichung :

---

x) I. Lindqvist, Ark.Kemi 2, 349 und 325 (1950)
Acta chem. Scand. 4, 551 (1950)

$$8\ MoO_4^{2-} + 12\ H^+ \rightleftharpoons Mo_8O_{26}^{4-} + 6\ H_2O$$

noch die Bildung des Oktamolybdations $Mo_8O_{26}^{4-}$ beschrieben. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob in Lösungen der Acidifikation 1,5 tatsächlich nur ein Gleichgewicht zwischen Oktamolybdationen und monomeren Teilchen vorliegt. Andere Untersuchungen, speziell über das Komplexbildungsvermögen der Molybdationen x) lassen nämlich auf das Vorhandensein von hexameren und dodekameren Anionen in diesem Ansäuerungsbereich schließen. Es dürfte daher nicht sinnvoll sein, thermodynamische Daten für Oktamolybdationen zu berechnen.

---

x) K. Wegener, Diss. (1964), FU Berlin

Es sind nur ganz wenige Isopolyanionen bekannt, die sich in wäßriger Lösung unter bestimmten Bedingungen praktisch quantitativ bilden. Bisher wurden im Bereich der Chemie der Polyanionen nur Enthalpien weniger Reaktionen ermittelt. Neben den Reaktionsenthalpien von Dichromationen $Cr_2O_7^{2-}$ x) und Heptamolybdationen $Mo_7O_{24}^{6-}$ gibt es noch Angaben über das Dodekavanadation.

Es sollte jetzt an dem sehr komplizierten System Molybdat-Perjodsäure (bzw. Perjodat), in welchem zahlreiche Komplexbildungsreaktionen nebeneinander ablaufen, geprüft werden, inwieweit kalorische Meßdaten geeignet sind, Aussagen über den Reaktionsverlauf komplizierter Reaktionen zu geben.

---

x) Victor K. La Mer , Chester L. Read J. Am.Chem. Soc. 52, 3098 (1930)

Die Bestimmung von Reaktionsenthalpien bei Komplexbildungsreaktionen zwischen Molybdationen und Perjodsäure bzw. Perjodat.

Bei der Zugabe von Natriumperjodatlösung zu einer Natriummolybdatlösung bildet sich nach Untersuchungen von G. WIESE primär das Komplexion $JMoO_8^{3-}$:

$$MoO_4^{2-} + JO_4^- \rightleftharpoons JMoO_8^{3-}$$

Spektralphotometrische Untersuchungen von G. WIESE haben gezeigt, daß bei Zugabe eines Überschusses von JO_4^- noch ein weiteres Heteropolyanion $J_2MoO_{12}^{4-}$ gemäß

$$JMoO_8^{3-} + JO_4^- \rightleftharpoons J_2MoO_{12}^{4-}$$

entsteht.

Abb. 5 zeigt das Ergebnis einer kalorischen Messung bei der Reaktion von Natriummolybdatlösung mit Natriumperjodatlösung. Vorgelegt wurden 10^{-4} Mole $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ in 100 ml 3n $NaClO_4$-Lösung. Zugegeben wurde eine Lösung, die 3m an $NaClO_4$ und 0,175 m an $NaJO_4$ war. Es findet eine stark exotherme Reaktion statt. Bis zum Atomverhältnis 1 Jod : 1 Molybdän steigt die Kurve praktisch linear an, aber auch nach Überschreiten dieses Verhältnisses ist noch eine starke Temperaturänderung festzustellen. Erst nach Zugabe eines hohen Überschusses an Perjodat sind die Komplexbildungsreaktionen beendet. Die Kurve nähert sich asymptotisch einem Endwert von 400 Skt entsprechend

einer Wärmetönung von 3,28 cal. Das ist die Reaktionswärme der Summe der Komplexbildungsreaktionen zwischen MoO_4^{2-} und JO_4^-. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$JO_4^- + MoO_4^{2-} \rightleftharpoons JMoO_8^{3-}$$

ist bisher unbekannt. Die durchgeführten Untersuchungen lassen allerdings darauf schließen, daß der Komplex recht stabil ist. Bis zum Atomverhältnis J : Mo = 1 : 1 wurden, wie die Kurve zeigt, 1,250 cal (152 Skt) frei. Da bei diesem Verhältnis kein ausgeprägter Schnittpunkt auftritt, gestattet die Kurve leider keine zusätzlichen Aussagen über den gebildeten Komplex. Bezüglich der Reaktionsenthalpie ist nur die Aussage möglich : $\Delta H \geq 13{,}2$ Kcal pro Formelumsatz.

Da $JMoO_8^{3-}$ in nur zwei Teilchen dissoziieren kann, läßt sich formulieren $\Delta H = \alpha \cdot 13{,}2$ Kcal, wobei α der bisher unbekannte Dissoziationsgrad des Komplexes ist. Über die Zusammensetzung des Komplexes, der sich nach Überschreiten des Verhältnisses 1 : 1 bildet und der von G. WIESE $J_2MoO_{12}^{4-}$ formuliert wird, lassen sich wegen des gleichmäßig gekrümmten Verlaufs der Meßkurve aus den kalorischen Daten keine weiteren Angaben machen.

In angesäuerten Molybdatlösungen bildet sich mit Perjodsäure nach Untersuchungen von JAHR, WIESE und FUCHS das Heptamolybdatoperjodation $JMo_6O_{24}^{5-}$.

Abb. 3 zeigt das Ergebnis der kalorischen Titration einer Lösung von Perjodsäure, die zusätzlich die siebenfache Menge an Wasserstoffionen enthält, mit Molybdationen. Vorgelegt waren 0,5 ml einer 0,160 m H_5JO_6 und 0,56 ml einer 1 n HCl, entsprechend 0,08 Mole H_5JO_6 und 0,56 Mole H^+ . Titriert wurde mit 0,5 · 10^{-3} m Na_2MoO_4. Sowohl die vorgelegte Lösung als auch die Titerlösung waren 3 m an $NaClO_4$. Die Reaktion verläuft stark exotherm bis zum Atomverhältnis 6 Mo : 1 J (0,96 ml) . Danach findet keine weitere Reaktion statt. Die Temperatur der Lösung bleibt konstant. Die bei der Reaktion gemessene Temperaturerhöhung entspricht einer Wärmemenge von 6,89 cal auf 0,48 · 10^{-3} Mole MoO_4^{2-} . Die Reaktionsenthalpie beträgt demnach 14,3 Kcal für einen Formelumsatz. Zur Kontrolle wurde die Reaktion in umgekehrter Weise durchgeführt. Eine angesäuerte Molybdatlösung (7 H^+ / 6 MoO_4^{2-}) wurde mit Perjodsäure titriert. Vorgelegt wurden 10^{-3} Mole Na_2MoO_4 in 3 m $NaClO_4$-lösung, angesäuert mit 7 / 6 g -Äquivalenten HCl; titriert wurde mit 0,1585 m H_5JO_6-lösung.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis der kalorimetrischen Titration. Auch hier zeigt sich eine stark exotherme Reaktion. Bis zum Temperaturmaximum beträgt die abgegebene Reaktionswärme 6,56 cal, das sind 6,56 Kcal/Mol. Nach Abschluß der Komplexbildungsreaktion sinkt allerdings die Temperatur im Reaktions-

gefäß. Diese Temperaturabnahme ist auf eine endotherme Reaktion zurückzuführen, die stets beim Verdünnen von Perjodsäure auftritt.

In wäßrigen Lösungen von Perjodsäure sind folgende Gleichgewichte bekannt :

$$H_5JO_6 \rightleftharpoons H^+ + H_4JO_6^-$$

$$H_4JO_6^- \rightleftharpoons JO_4^- + 2\,H_2O$$

Die endotherme Reaktion ist offenbar auf die stark konzentrationsabhängige Hydratation des JO_4^- zurückzuführen, wie die Kurve Abb. 6 zeigt, die bei der Zugabe einer 0,1585 m H_5JO_6 und 3 m $NaClO_4$ enthaltenden Lösung zu 3 m $NaClO_4$ Lösung erhalten wurde.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung von Reaktionsenthalpien an Reaktionen in verdünnt wäßriger Lösung wurde ein hochempfindliches Titrationskalorimeter entwickelt. Die Empfindlichkeit wurde im wesentlichen in zwei Punkten verbessert :

1. Es konnte eine extrem genaue Thermostatisierung erreicht werden, um auch kleine Wärmemengen im Bereich von 1 mcal mit der Genauigkeit von einem Prozent zu erfassen.
2. Es wurde eine einfache Methode der Reagenzzugabe entwickelt. Durch diese Methode konnte die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionslösung und Reagenzlösung vernachlässigt werden.

Durch die wesentlichen apparativen Verbesserungen konnte die Meßempfindlichkeit auf etwa das Zehnfache gegenüber bisher verwendeten Apparaturen gesteigert werden.

Zur Prüfung der Genauigkeit und Empfindlichkeit der Apparatur wurden einige Reaktionen untersucht, für die in der Literatur genaue Enthalpiewerte vorliegen. Die Neutralisationsenthalpie wurde bei einem Gesamtumsatz von nur $0{,}35 \cdot 10^{-3}$ Grammionen H^+ zu 13,36 Kcal/mol bestimmt, in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von13,34 Kcal/Mol für 25 °C.

Die Bestimmung der Fällungsenthalpie von Silberchlorid ergab bei einem Gesamtumsatz von $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mol AgCl einen Wert von 16,0 Kcal/mol. Auch dieser Wert weicht nur um 2 % vom Literaturwert , 15,7 Kcal/mol, gemessen bei einem Umsatz

von 0,1 Mol AgCl ab. Ferner wurden die Enthalpien der Bildung von Iso- und Heteropolyanionen gemessen. Für die Dichromatbildung aus Chromat wurde eine Reaktionswärme von 20,8 Kcal/Mol $Cr_2O_7^{2-}$ ermittelt. Für die Bildung von Heptamolybdationen beim Ansäuern von Alkalimolybdatlösungen nach der Gleichung

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_4O$$

wurde eine Reaktionsenthalpie von 56 Kcal/Formelumsatz gemessen in Übereinstimmung mit einem kürzlich von ARNEK und SZILÁRD ermittelten Wert. Es wurde festgestellt, daß der weitere Ansäuerungsprozeß von Molybdationen über die Stufe des Heptamolybdates hinaus praktisch isotherm verläuft. Die Bildung weiterer Isopolymolybdationen in stärker sauren Lösungen kann demnach nur auf einen Entropieeffekt zurückgeführt werden.

Gemessen wurde ferner die Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Heteropolyverbindungen aus Molybdationen und Perjodsäure. Bei der Reaktion

$$6\ MoO_4^{2-} + H_5JO_6 + 7\ H^+ \rightleftharpoons JMo_6O_{24}^{5-} + 6\ H_2O$$

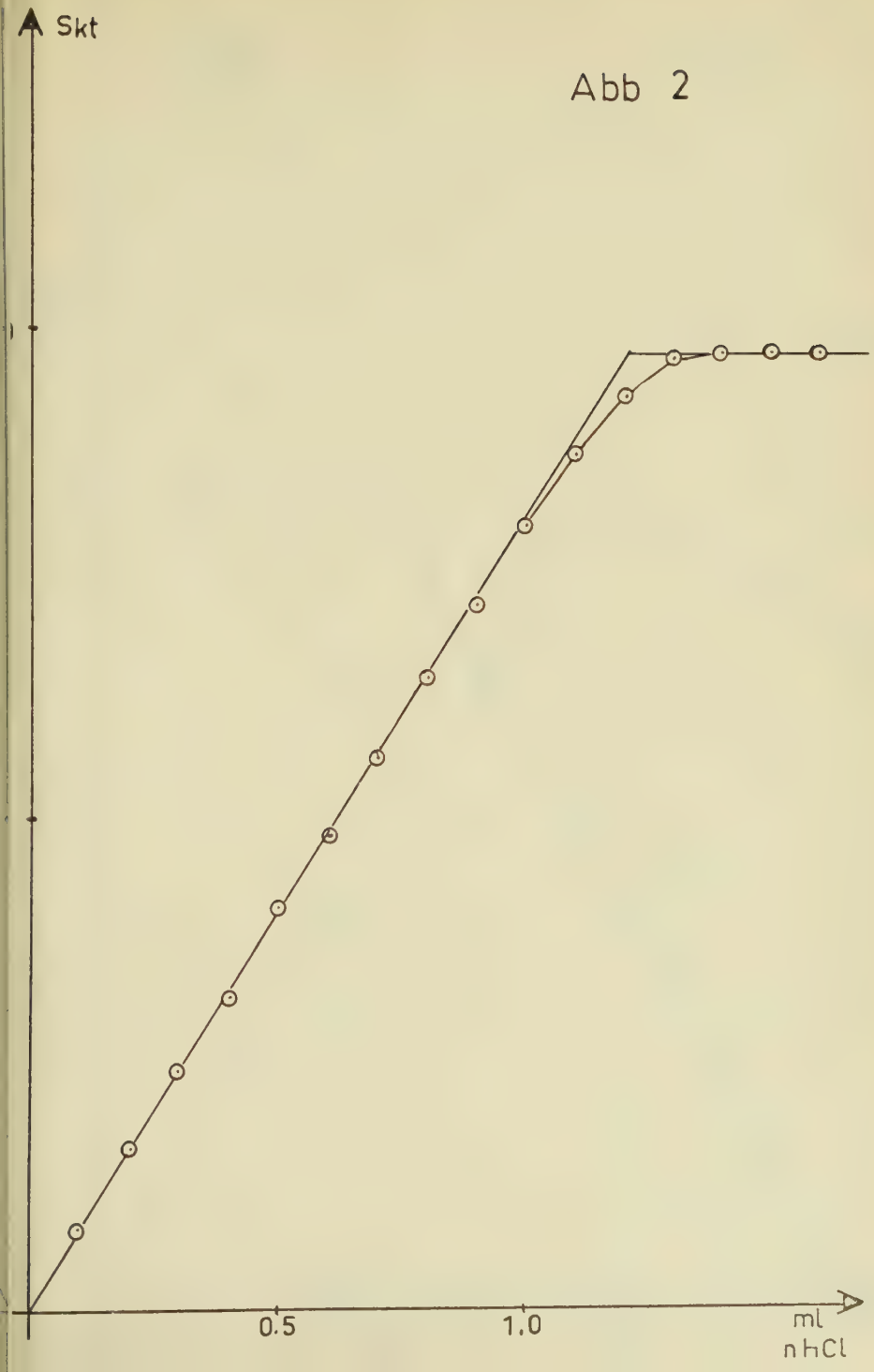
wird eine Reaktionswärme von 85,7 Kcal frei. Diese Enthalpie wurde auf zweierlei Weise bestimmt :

1. durch Titration angesäuerter Perjodsäure mit Molybdatlösung
2. durch Titration angesäuerter Molybdatlösung mit Perjodsäure.

Untersucht wurde ferner die Reaktion von Molybdatlösung mit Natriumperjodatlösung. Es bilden sich hierbei mindestens zwei

Heteropolykomplexe ($JMoO_8^{3-}$ und $JMo_2O_{12}^{4-}$). Da die Stabilität dieser Komplexe nicht genau bekannt ist, kann nur die Summenenthalpie sämtlicher Reaktionen bestimmt werden. Sie beträgt 32,8 Kcal/mol MoO_4^{2-} . Die Bildungsenthalpie für $JMoO_8^{3-}$ ist 13,2 Kcal/mol.

Abb 2



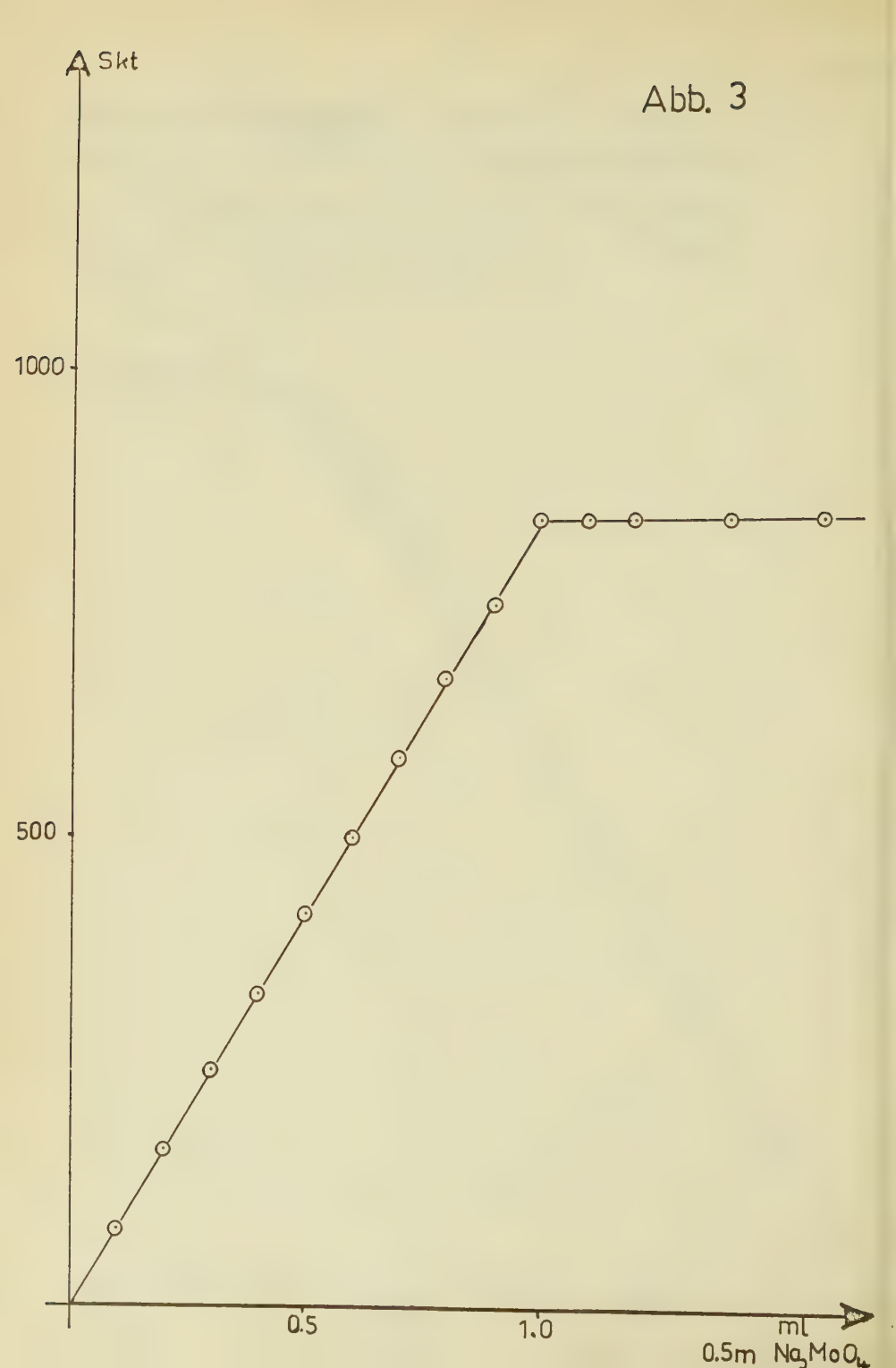


Abb. 3
Skt
1000
500
0.5
1.0
ml
0.5m Na2MoO4

Abb 4

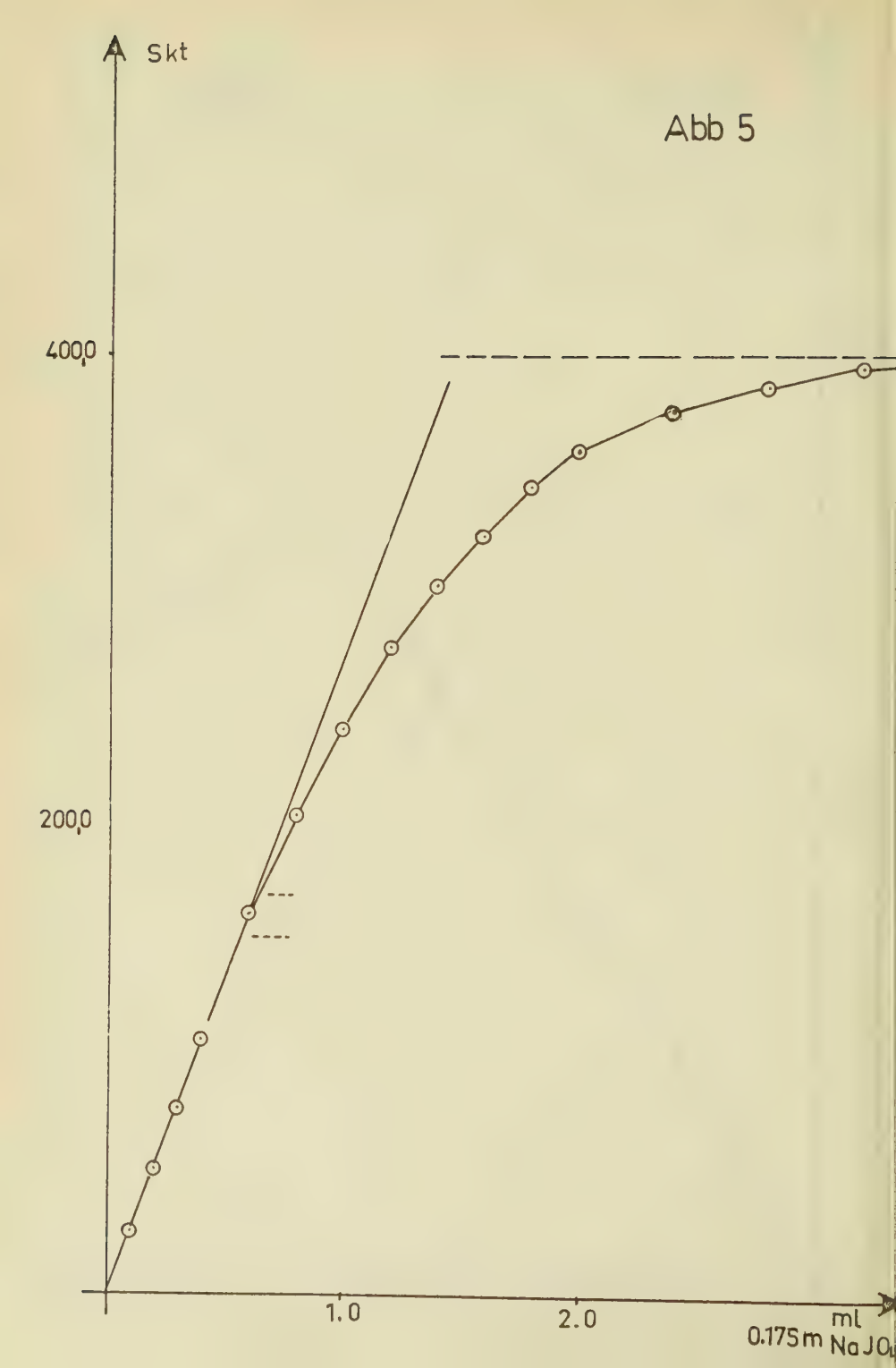
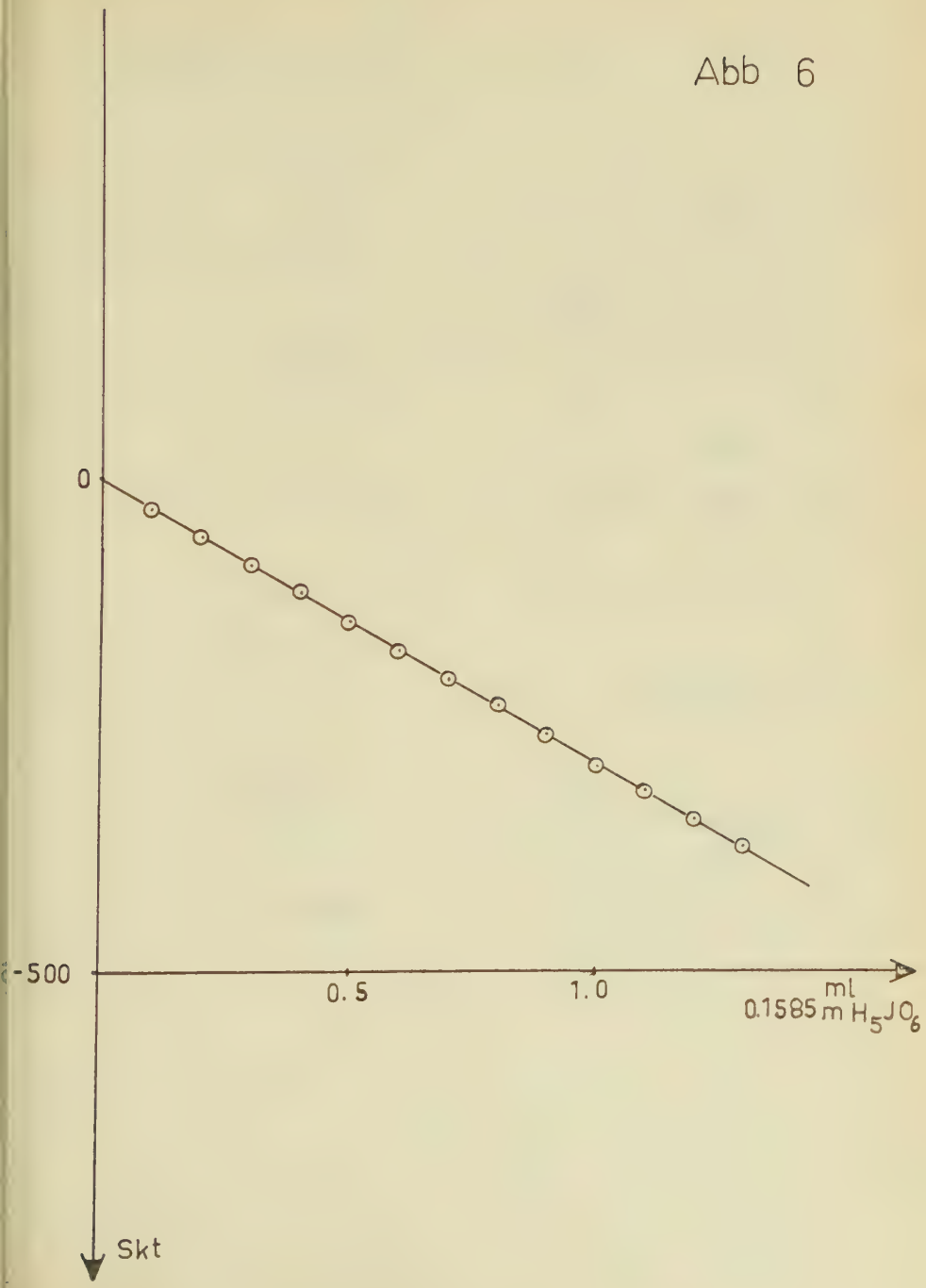

Skt
Abb 5
400,0
200,0
1.0
2.0
ml
0.175m NaJO4

Abb 6



V Literaturverzeichnis

1. K. Schlyter und L.G. Sillén — Acta Chem. Scand. 13, 385 (1959)

2. K. Schlyter — Trans. Royal Inst. Tech. Stockholm. No.132 (1959)

3. I. Wadsö — Science Tools 13 (1966)

4. I. Lindqvist — Ark.Kemi 2, 349 und 325 (1950)

5. I. Lindqvist — Acta Chem. Scand. 4, 551 (1950)

6. K. Wegener — Diss. (1964), FU Berlin

7. V.K. La Mer und Ch.L. Read — J. Am. Chem. Soc. 52, 3098 (1930)

8. Arnek und Szilárd — Acta Chem. Scand. 22, 1334 (1968)

9. S. Johansson — Ark. Kemi 24, 189 (1965)

Die vorliegende Dissertation wurde von Juli 1967 bis Dezember 1969 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr durchgeführt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. K.F. Jahr, danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Für viele wertvolle Hinweise möchte ich insbesondere Herrn Professor Dr. J. Fuchs recht herzlich danken.

Lebenslauf

Ich bin am 19. Februar 1942 in Berlin geboren. Nach der Einschulung im Oktober 1948 besuchte ich die 1. Grundschule in Spandau und anschließend das Kant-Gymnasium, das ich mit dem Bestehen des Abiturs Ostern 1961 verließ. Am 16. Juni 1961 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert, legte im Juni 1964 die Diplomvorprüfung und im Oktober 1966 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab.

Meine Diplomarbeit " Die Untersuchung der Komplexbildung zwischen Molybdationen und Perjodsäure mit Hilfe einer neuen salzkryoskopischen Titrationsmethode " fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität an .

Seit Februar 1967 bin ich in diesem Institut mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33